

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014033209 **Image available**
WPI Acc No: 2001-517422/ 200157
XRAM Acc No: C01-154880
XRPX Acc No: N01-383355

Zinc oxide electrodeposition method for coating substrates, involves electrochemically precipitating zinc oxide on substrate and drying water content adsorbed on zinc oxide during washing with water

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001152390	A	20010605	JP 99339029	A	19991130	200157 B
JP 3445203	B2	20030908	JP 99339029	A	19991130	200359

Priority Applications (No Type Date): JP 99339029 A 19991130

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001152390	A		27	C25D-009/08	
JP 3445203	B2		26	C25D-009/08	Previous Publ. patent JP 2001152390

Abstract (Basic): JP 2001152390 A

NOVELTY - Zinc oxide electrodeposition method involves electrochemically precipitating zinc oxide from aqueous solution on a substrate. At least 30% of the water content adsorbed on the zinc oxide during washing of the precipitate, is removed by drying.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for zinc oxide electrodeposition apparatus.

USE - For coating substrate surface with zinc oxide e.g., reflex layer of solar battery.

ADVANTAGE - A secondary additive needed for precipitation is not required and a stable low resistance zinc oxide thin film is formed without changing the film forming conditions. High temperature is produced for drying process, without requiring any additional installation. Low resistance is reliably securable over the whole apparatus and the temperature can be quickly cooled, hence excessive heat is not applied on the film. Zinc oxide film formation is effected.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the warm air drying machine used in zinc oxide electrodeposition apparatus.

pp; 27 DwgNo 1/9

Title Terms: ZINC; OXIDE; ELECTRODEPOSIT; METHOD; COATING; SUBSTRATE;
ELECTROCHEMICAL; PRECIPITATION; ZINC; OXIDE; SUBSTRATE; DRY; WATER;
CONTENT; ADSORB; ZINC; OXIDE; WASHING; WATER

Derwent Class: L03; M11; U12

International Patent Class (Main): C25D-009/08

International Patent Class (Additional): C23C-014/08; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E05B; M11-C

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-152390

(P2001-152390A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 2 5 D 9/08		C 2 5 D 9/08	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	C 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	E

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平11-339029	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成11年11月30日 (1999. 11. 30)	(72) 発明者	荒尾 浩三 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(73) 発明者	遠山 上 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛電析方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることなく、安定的に低抵抗な酸化亜鉛薄膜を提供できるようにする。

【解決手段】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、この析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする酸化亜鉛電析方法。

【請求項2】 酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめるのが、温風によることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項3】 温風の温度が200℃以上であることを特徴とする請求項2に記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項4】 基板がロール状の金属であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項5】 基板の搬送速度が1000mm/min以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項6】 水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/l以上であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項7】 基板には電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項8】 スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000Å以下であることを特徴とする請求項7に記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項9】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる電析装置において、乾燥部に、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる手段を有することを特徴とする酸化亜鉛電析装置。

【請求項10】 酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる手段が、温風発生循環器によることを特徴とする請求項9に記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項11】 温風発生循環器によって発生される温風の温度が200℃以上であることを特徴とする請求項10に記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項12】 用いる基板がロール状の金属であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項13】 基板の搬送速度が1000mm/min以上であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項14】 水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/l以上であることを特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項15】 基板には電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されていることを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載の酸化亜鉛

電析装置。

【請求項16】 スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000Å以下であることを特徴とする請求項15に記載の酸化亜鉛電析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に水溶液から電気化学的に酸化亜鉛を堆積せしめる方法の改良に係り、更に詳しくは、電導度の改善された酸化亜鉛薄膜を形成する方法および装置に係る。本発明による酸化亜鉛薄膜は、例えば太陽電池の反射層に効果的に用いる事が出来る。以下、水溶液から電気化学的に堆積する方式を電析と記す事もあるが、電気めっきと同じ意味である。

【0002】

【従来の技術】特開平9-92864号公報において、水溶液から長尺基板上に酸化亜鉛薄膜を析出堆積し太陽電池に適用する例が報告されている。ここでは、硝酸亜鉛および硝酸を含む酸性溶液から透明導電膜（酸化亜鉛膜）を電流を流す事で析出できる技術が開示されている。

【0003】また、特開平10-140373号公報においては、炭水化物を水溶液に添加する事により、均一性に優れた酸化亜鉛膜を電気化学的に形成する技術が開示されている。

【0004】また、本出願人は、特願平10-377005号「酸化亜鉛層付基板、酸化亜鉛層の形成方法、光起電力素子及びその製造方法」において、ロール基板上に、スパッタで形成した金属アルミニウム層、その表面を酸素プラズマ処理した酸化アルミニウム層、更にスパッタで酸化亜鉛層を形成したものの上に、電析法にて酸化亜鉛層を形成する方法を提案している。

【0005】酸化亜鉛を水溶液から電気的に析出する方式は、これら公報で謳われているように、スパッタ法などの真空プロセスに比べて、極めて手軽安価に膜を形成できるから、その工業的魅力は大きい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者が水溶液からの電気化学的析出方式を検討したところ、形成される酸化亜鉛膜の電気抵抗値が一定しない、という不都合が見出された。特に、しばしば理由も分からず2桁以上高い抵抗値を示し、例えば太陽電池に適用することができないほどであった。

【0007】酸化亜鉛は、「物性科学選書：電気伝導性酸化物」（津田惟雄・那須圭一郎・藤森淳・白鳥紀一共著、裳華房、1993改訂第4版）にあるように酸素欠損型のnタイプ半導体であり、その抵抗値の変動については以前より指摘されている。

【0008】例えば、J. O. Barnes et al., J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 1636-1640, "Relatio

nship Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO"においては、酸素濃度の異なる条件下でスパッタ成膜した酸化亜鉛膜の抵抗値が、酸素欠陥に起因するキャリア密度の違いから、大きく変化することを指摘している。

【0009】また、A. P. Roth et al., JAP, 52 (1981), 6685-6692, "Properties of zinc oxide films prepared by the oxidation of diethyl zinc"においては、CVD法で形成した酸化亜鉛薄膜について、成膜中の酸素量や、結晶粒界の化学的酸素吸着が、抵抗値に大きく影響することを述べている。

【0010】S. Major et al., Thin Solid Films, 143 (1986), 19-30, "Thickness-Dependent Properties of Indium-Doped ZnO Films"においては、ゾル-ゲル法で形成した酸化亜鉛薄膜につき、薄い膜ほど酸素の化学吸着による界面バリアーの影響が大きい、インジウムをドーピングすることでその影響が回避できる事を述べている。

【0011】また、Baosheng Sang et al., J JAP, 37 (1998), L1125-L1128, "Highly Stable ZnO Films by Atomic Layer Deposition"では、MOCVD法で形成した酸化亜鉛膜につき酸素を原子層レベルで導入してドーピングを行う事により、薄膜でも抵抗値を下げる事の出来る事を報告している。

【0012】これら文献の意味するところは、酸化亜鉛は製法に係らず酸素を粒界に吸着し、そのことによってアクセプター準位（即ちn型キャリアである電子にとってはトラップとなる）を形成し、その準位をキャリアが埋めるのに十分なキャリアを供給できる場合は影響がないが、出来ない場合は界面バリアーが形成されて、高抵抗化してしまう。したがって、高抵抗化して困る場合には、酸素の吸着をとる、十分なキャリアが供給できる厚さの膜厚を確保する、あるいはドーピングによって予めキャリア密度を増やしておくなどの手法を用いる、というものである。

【0013】本発明者が遭遇した困難は、しかしながら、酸素吸着を原因とする議論が適用できない事であった。即ち、酸素吸着であれば、真空アニールが極めて有効であるのに対し、本発明者のものでは、真空にしる大気中にしる、温度をあげる事により、低抵抗化できるというものであった。また400℃以上の温度は却って若干の高抵抗化をもたらす、好ましくない事も判った。更

に、「理由も分からず2桁以上高い抵抗値を示し」と前述したが、これは1000Åから数ミクロンの膜厚の酸化亜鉛薄膜に対して、膜の垂直方向に電界を印加して測定した時の、膜両端に印加した電位が、0.01V程度の時であって、0.5V程度の電位に対しては、ほぼ所定の抵抗値を示すという、非オーミック性の著しいものであった。更に付記すると、特開平10-140373号公報に基づく水溶液からの電気化学的析出は、負極側で成膜がおこるため、酸素の吸着はむしろ阻害されるものであり、また、その後の工程においても積極的に酸素を供給する事はおこなってならず、もし酸素の吸着が原因だとすると、その出所が不明である。

【0014】このため、水分吸着が疑われるが、酸化亜鉛薄膜一般として水分吸着と、その膜厚方向の電気抵抗について、定量的に取扱われたものはない。また、同じ膜厚について、スパッタ法によるものと、水溶液からの電気化学的析出によるものでは、初期の低抵抗値がたいしては後者の方が高く、析出する酸化亜鉛膜の性質なのか、水溶液に浸漬しているという工程上の制約からくる必然なのか、判然としない。

【0015】特開平10-140373号公報に基づく水溶液からの電気化学的析出を工業化する上で、このような不明点は大きな障害となった。実際、後述するロール成膜装置を用いて検討する過程においては、IRヒーターで充分水をとばしたつもりであっても、実際に太陽電池を構成すると、異常に大きなシリーズ抵抗 R_s を示し、酸化亜鉛膜の膜厚方向の抵抗が、時として予期せず、大きくなった。

【0016】本発明の課題は、水溶液からの電気化学的析出を用いて、低抵抗の酸化亜鉛薄膜を安定的に供給し得る方法および装置を提供することにある。

【0017】

【先行技術から教えられる課題回避手段】特開平9-92864号公報による乾燥は「大気中のIRヒーター加熱乾燥、熱酸素による温風加熱乾燥、真空乾燥などが用いられる」（4頁25段）としており、実施例においては、「乾燥炉156は、温風ノズル157と赤外線ヒーター158からなっており、温風ノズル157では撥水も同時に行った。温風ノズル157における温風の温度は150℃とした。また、赤外線ヒーター158の温度は200℃とした。」と開示している。

【0018】特開平10-140373号公報に基づく水溶液からの電気化学的析出を工業化を実際に試みて不都合の発生した乾燥系は、室温エアナイフによる水切りと、それに続くIRヒーターである。IRヒーター自身の温度は数百度で加熱されているが、基板面の中空熱電対の温度は約180℃であった。また真空乾燥は全く効果がなかった。また、IRヒーターに付加して、電熱ドライヤーで温風を送ったが、それも殆ど改善の効果を見るには至らなかった。

【0019】特開平10-140373号公報では、添加物と配向性に関する詳細な内容が示されているが、成膜後の酸化亜鉛膜の乾燥については、前記特開平9-92864号公報以上の記載はない。

【0020】特願平10-377005号「酸化亜鉛層付基板、酸化亜鉛層の形成方法、光起電力素子及びその製造方法」においては、ロール基板の乾燥は、その52段で、「…温風乾燥炉2051に搬送される。ここでは、水を十分に乾燥させるだけの温度の対流空気乾燥を行う。そのための対流空気は、熱風発生炉2055で発生した熱風を、フィルタ2054を通してゴミ取りをし、そして温風導入管2052から吹き出して供給する。溢れる空気は再度温風回収管2053より回収して、外気導入管2056からの外気と混合して熱風発生炉2055に送られる。」と説明されている。

【0021】しかし前述のごとく、電熱ドライヤーで温風を送ってもその効果は殆どなかった。

【0022】ところが、ロールから切り出したビースを、オープンや電気炉で150～300℃にすると、抵抗値が大きく下がることが見出され、後工程で加減できるファクターの存在が明らかになった。水溶液に浸漬しているという工程上の制約からくる必然なのであろうとの推測が当を得ている。したがって、その条件を抑えておく事が、水溶液からの電気化学的析出を用いて、低抵抗の酸化亜鉛薄膜を安定的に供給するためには、必要なことである。残念ながら、先行技術はこの要請には答えられない。

【0023】

【メカニズムを把握するための実験】〔実験1：吸着水分の定量とスパッタ膜との比較〕後述のロール成膜装置によって酸化亜鉛膜を、SUS430ロール基板(2D表面)上に、水溶液からの電気化学的析出法によって1μm成膜し、IRヒーターによる乾燥を経て目視では水分など全く見られない、酸化亜鉛膜付きロールを作製し

た。そのロールから切り出した2×4cmのビースを、同様にスパッタ法によって1μm成膜した酸化亜鉛ロールから切り出した2×4cmのビースと、それぞれカールフischer水分測定器(京都電子製MKC-510)にかけて、水分の定量を行った。結果は、電気化学的析出のものが約150μg、スパッタのものが約15μgであった。水溶液から電気化学的に析出したものの方が、10倍程度の水分を余分に含んでいる事が判った。

【0024】〔実験2：結晶水の存否〕水分が結晶水の形で入っているか、単に吸着されているだけなのかを判断するために、厚めに堆積した電気化学的析出酸化亜鉛を掻きとって、示差熱分析機(セイコー電子製EXSTAR6000)にてTGAを測った。450℃まで測定を行ったが、特定の温度における水分放出は見られず、常に一定の速度で重量の変化を観測した。このことから、水分は吸着の形で含まれている事が判った。

【0025】〔実験3：いくつかの乾燥条件下における、残存水分と抵抗値の関係〕実験1で用意した酸化亜鉛膜付きロール(IRヒーター工程は通っている)を用い、一部は5cm角のテストビースに切りポータブル電気炉(アサヒ理化製作所製AMF-10)に入れ、残りは、ロール乾燥機(内製装置、ここではRDと呼称する)に入れて、それぞれの乾燥条件で、大気中乾燥させた。その後、テストビースはそのまま、ロール乾燥させたものはテストビースサイズに切断して、真空蒸着機で0.25cm²(5.6φ)のマスクを用いてCr続いてAuの金属を蒸着し上部電極とし、SUS基板との間の抵抗値を測定した。また同一条件のテストビースを上

述のカールフischer水分測定器で水分量を測り、抵抗値と相関を見た。実験結果の一覧を表1に示す。

【0026】

【表1】

乾燥後の電気抵抗 (上段: $\Omega \cdot \text{cm}^2$) と残存水分量 (下段: %)

温度 (°C)	電気炉 2秒	電気炉 5秒	電気炉 10秒	電気炉 20秒	電気炉 30秒	電気炉 34秒	電気炉 40秒	電気炉 60秒	電気炉 135秒	電気炉 170秒	ロール後 6.8秒	ロール後 13.6秒	ロール後 17.0秒
25	64.7 100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	89.2 100.0	100.0	100.0
100								100.0					
167											6.74 80.2		
200						76.0		43.6	47.5				
240											0.48 71.3	0.43 63.6	
250			89.0 60.4	0.46 60.4		36.7		25.7	15.7				
295											0.45 44.1		
300		0.53 82.7	0.50 60.4	0.44 24.7	0.46 23.4		0.48 16.1			11.4			
325													0.58 11.8
350		0.47 66.0	0.46 29.2	— 12.3									
400	18.2 55.6	0.51 48.9	0.68 15.6	0.90 8.7									
450		0.45 28.2											
500		0.45 22.4											
550		0.88 23.4											

【0027】電気抵抗の測定は、測定針を含めた測定系自体に0.4 Ω ほどの回路抵抗があるので、その程度は誤差を含むと考えて良い（無補正である）。残存水分量は、測定水分の実量を、何も乾燥させない（IRヒーター工程は通っている）ものの水分量で規格化して%表示で示した。この結果の表1から次のことが判明した。

- ①抵抗値は残存水分量に依存している。
- ②30%の水分が離脱すれば抵抗値は、充分に下がる。
- ③水分離脱量は温度と時間に伴って増大するが、温度の影響の方が大きい。
- ④系の設定温度は100℃程度ずれるが、傾向は同じである。

【0028】〔実験4：乾燥後の水分吸着〕実験3で乾燥させたテストピースを3日間室内の通常環境に放置したが、含まれた水分の増加は見られなかった。

【0029】〔実験の結論〕酸素ばかりでなく、水分の吸着も抵抗値を上昇させる事が判明した。水分の吸着は、水を用いるプロセスの宿命的なもので、スパッタのものより多く水を含む。但し、これらの水分は、大気中の乾燥で離脱し、抵抗値を下げる。通常10%、特に30%の水分離脱が、実用的に好ましい抵抗値を保証する。一旦離脱した水分は、簡単には吸着しない。水分離脱を促す乾燥は、膜に充分な温度をかける必要があり、その設定温度は系によって大きく異なるので実験的に定める必要がある。

【0030】

【課題を解決するための手段】以上の実験と結論に基づいて、前記課題を解決するために本発明者が到達した発明は、以下の通りである。

【0031】即ち、本発明は、水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる酸化亜鉛電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とするものである。

【0032】また、本発明は、水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる酸化亜鉛電析装置において、乾燥部に、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる手段を有することを特徴とするものである。

【0033】上記本発明の酸化亜鉛電析方法および電析装置は、さらなる特徴として、「酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめるのが、例えば温風発生循環器による温風による」こと、「温風の温度が200℃以上である」こと、「基板がロール状の金属である」こと、「基板の搬送速度が1000mm/min以上である」こと、「水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/l以上である」こと、「基板には電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されている」こと、「スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000Å以下である」こと、を含むものである。

【0034】

【発明の実施の形態】具体的な装置を基に、発明の実施態様について説明する。

【0035】〔本発明の電析装置の一般的構成ならびに操作〕本発明が適用可能な長尺基板電析装置を図2に示す。更に、その分割拡大図を図3～図9に示す。図2及び図3～図9では、各部の名称・符号は同一である。本

装置を用いた長尺基板上へ電析膜を成膜あるいは堆積する手順を、それらの図と共に説明する。

【0036】装置は大きく分けて、コイル状に巻かれた長尺基板を送り出す巻出装置2012、第一の電析膜を堆積または処理せしめる第一電析槽2066、第二の電析膜を堆積または処理せしめる第二電析槽2116、第一電析槽に加熱された電析浴を循環供給する第一循環槽2120、第二電析槽に加熱された電析浴を循環供給する第二循環槽2222、第一電析槽2066の電析浴を排するに際し一旦浴を貯める第一排液槽2172、第二電析槽2116の電析浴を排するに際し一旦浴を貯める第二排液槽2274、第一電析槽2066内の電析浴内の粉を取り除き浴を清浄化するフィルター循環系（第一電析槽フィルター循環フィルター2161（図4参照）に繋がる配管系）、第二電析槽2116内の電析浴内の粉を取り除き浴を清浄化するフィルター循環系（第二電析槽フィルター循環フィルター2263（図5参照）に繋がる配管系）、第一電析槽2066と第二電析槽2116にそれぞれ浴攪拌用の圧搾空気を送る配管系（圧搾空気導入口2182（図6参照）から始まる配管系）、電析膜を堆積された長尺基板を純水のシャワーで洗浄する純水シャワー槽2360、第一の純水リンス洗浄を行う第一温水槽2361、第二の純水リンス洗浄を行う第二温水槽2362、これら温水槽に必要な純水の温水を供給するための純水加熱槽2339、洗浄された長尺基板を乾燥させる乾燥部2363、膜堆積の完了した長尺基板を再びコイル状に巻き上げる巻取装置2296、電析浴や純水の加熱段階あるいは乾燥段階で発生する水蒸気の排気系（電析水洗系排気ダクト2020（図4及び図5参照）または乾燥系排気ダクト2370（図7参照）で構成される排気系）とからなっている。

【0037】長尺基板は図中左から右へ、巻出装置2012、第一電析槽2066、第二電析槽2116、純水シャワー槽2360、第一温水槽2361、第二温水槽2362、乾燥部2363、巻取装置2296の順に搬送されていき、所定の電析膜が堆積される。

【0038】巻出装置2012は、図3に示すように巻出装置長尺基板ボビン2001に巻かれたコイル状の長尺基板2006がセットされ、巻出装置繰出し調整ローラー2003、巻出装置方向転換ローラー2004、巻出装置排出ローラー2005、を順に経て長尺基板2006を送出していく。コイル状の長尺基板には、殊に下引き層が予め堆積されている場合には、基板あるいは層保護のために、インターリーブ（合紙）が巻き込まれた形で供給されてくる。このため、インターリーブが巻き込まれている場合には、長尺基板の繰出しと共に巻出装置インターリーブ巻取りボビン2002にインターリーブ2007を巻き取る。

【0039】長尺基板2006の搬送方向は矢印2010で示され、巻出装置長尺基板ボビン2001の回転方

向は矢印2009で示され、巻出装置インターリーブ巻取りボビン2002の巻取り方向は矢印2008で示される。

【0040】図中、巻出装置長尺基板ボビン2001から排出される長尺基板と、巻出装置インターリーブ巻取りボビン2002に巻き上げられるインターリーブは、それぞれ搬送開始時の位置と搬送終了時の位置で干渉が起きていないことを示している。

【0041】巻出装置全体は、防塵のため、ヘパフィルターとダウンフローを用いた巻出し装置クリーンブース2011で覆われた構造となっている。

【0042】第一電析槽2066は、図4に示すように電析浴に対して腐食せず電析浴を保温できる第一電析浴保持槽2065中に、温度制御された電析浴が第一電析浴浴面2025となるように保持されている。この浴面の位置は、第一電析浴保持槽2065内に設けられた仕切板によるオーバーフローで実現されている。不図示の仕切板は電析浴を第一電析浴保持槽2065全体で奥側に向かって落とすように設置されており、樋構造にて第一電析槽オーバーフロー戻り口2024に集められた溢れた電析浴は、第一電析槽オーバーフロー戻り路2117を経て第一循環槽2120へ至り、ここで加熱されて、再び第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064とから第一電析浴保持槽2065に還流され、オーバーフローを促すに足るだけの電析浴の流入を形成する。

【0043】長尺基板2006は、電析槽入口折返しローラー2013（図3参照）、第一電析槽進入ローラー2014、第一電析槽退出ローラー2015、電析槽間折返しローラー2016を経て、第一電析槽2066内を通過する。第一電析槽進入ローラー2014と第一電析槽退出ローラー2015の間では、少なくとも成膜面である長尺基板の下側面（本明細書でしばしば「表面」と呼ぶ）は、電析浴の中であって、28個のアノード2026～2053と対向している。実際の電析は、長尺基板に負、アノードに正の電位を与えて、電析浴中で両者の間に、電気化学反応を伴う電析電流を流すことによって行う。

【0044】本装置において第一電析槽2066におけるアノード2026～2053は、4個ずつが、7つのアノード載置台2054～2060に載置されている。アノード載置台は絶縁板を介してそれぞれのアノードを置く構造となっており、独立の電源から独自の電位を印加されるようになっている。また、アノード載置台2054～2060は電析浴中で長尺基板とアノード2026～2053との間隔を保持する機能も担っている。このため通常、アノード載置台2054～2060は、予め決められた間隔を保持するべく、高さ調整が出来るように設計製作されている。

【0045】第一電析槽退出ローラー2015の直前に

設けられた第一電析槽裏面電極2061、浴中で長尺基板の成膜面と反対側の面(本明細書でしばしば「裏面」と呼ぶ)に堆積された膜を電気化学的に除去するためのもので、長尺基板2006に対して第一電析槽裏面電極2061を負側の電位とすることで、これを実現する。第一電析槽裏面電極2061が実際に効力を持つことは、電界の回り込みによって長尺基板の成膜面と反対側の裏面に電気化学的に付着する、長尺基板の成膜面に形成されるのと同じ材質の膜が、目視下でみるみる除去されていくことで確認される。

【0046】第一電析槽退出ローラー2015を通過し電析浴から出た長尺基板には、第一電析槽出口シャワー2067から電析浴をかけられて、成膜面が乾燥してムラを生じるのを防止している。また第一電析槽2066と第二電析槽2116との渡り部分に設けられた電析槽間カバー2019も、電析浴から発生する蒸気を閉じ込め、長尺基板の成膜面が乾燥するのを防止している。更に、第二電析槽入口シャワー2068も同様に乾燥防止の働きをする。

【0047】第一循環槽2120は、第一電析槽2066中の電析浴の加熱保温ならびに噴流循環を担うものである。前述のごとく、第一電析槽2066でオーバーフローした電析浴は、第一電析槽オーバーフロー戻り口2024に集められ、第一電析槽オーバーフロー戻り路2117を通り、第一電析槽オーバーフロー戻り路絶縁フランジ2118を経て、第一循環槽加熱貯槽2121へと至る。第一循環槽加熱貯槽2121内には、8本の第一循環槽ヒーター2122～2129が設けられており、室温の電析浴を初期加熱する際や、循環によって浴温の低下する電析浴を再加熱して、所定の温度に電析浴を保持する際に機能させられる。

【0048】第一循環槽加熱貯槽2121には2つの循環系が接続されている。すなわち、第一循環槽電析浴上流循環元バルブ2130、第一循環槽電析浴上流循環ポンプ2132、第一循環槽電析浴上流循環バルブ2135、第一循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイプ2136、第一循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管2137を経て、第一電析槽上流循環噴流管2063から第一電析浴保持槽2065に戻る第一電析槽上流循環還流系と、第一循環槽電析浴下流循環元バルブ2139、第一循環槽電析浴下流循環ポンプ2142、第一循環槽電析浴下流循環バルブ2145、第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2148、第一循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管2149を経て、第一電析槽下流循環噴流管2064から第一電析浴保持槽2065に戻る第一電析槽下流循環還流系とである。

【0049】第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064とから第一電析槽2066に戻る電析浴は、第一電析浴保持槽2065内での電析浴の交換を効果ならしめるよう、第一電析浴保持槽2

065下部に設けられた第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064から、それぞれの噴流管に穿かれたオリフィスを経て噴流として還流される。

【0050】それぞれの循環還流系での還流量は主に、第一循環槽電析浴上流循環バルブ2135または第一循環槽電析浴下流循環バルブ2145の開閉度によって制御され、更に細かい調節は、第一循環槽電析浴上流循環ポンプ2132または第一循環槽電析浴下流循環ポンプ2142の出口と入口を短絡して接続したバイパス系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環ポンプバイパスバルブ2133または第一循環槽電析浴下流循環ポンプバイパスバルブ2141によって制御される。バイパス系は、還流量を少なくした場合や、浴温が極めて沸点に近い時、ポンプ内でのキャビテーションを防止する役目も果たしている。浴液が沸騰気化して液体を送り込めなくなるキャビテーションは、ポンプの寿命を著しく短してしまう。

【0051】第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064とにオリフィスを穿って噴流を形成する場合、還流量は殆ど第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064へ戻す溶液の圧力によって定まる。これを知るために第一循環槽電析浴上流循環圧力ゲージ2134と第一循環槽電析浴下流循環圧力ゲージ2143が設けられていて、還流量のバランスはこれらの圧力ゲージにて知ることが出来る。オリフィスから吹き出す還流浴液量は正確にはベルヌーイの定理に従うが、噴流管に穿ったオリフィスが数ミリ以下の径の時には、第一電析槽上流循環噴流管2063ないし第一電析槽下流循環噴流管2064全体にわたって噴流量を実質的に一定とすることができる。

【0052】更に還流量が十分に大きい場合には、浴の交換が極めてスムーズに行われるので、第一電析槽2066がかなり長くとも、浴の濃度の均一化や温度の均一化が効果的に図れる。第一電析槽オーバーフロー戻り路2117がこの充分な還流量を流しうる太さを持つべきであることは当然である。

【0053】それぞれの循環還流系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイプ2136と第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2148は、配管系の歪みを吸収するものであり、特に歪みに対して機械的強度が不足しがちなフランジ絶縁配管などを用いる場合には有効である。

【0054】それぞれの循環還流系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管2137と第一循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管2149は、第一電析槽オーバーフロー戻り路2117途中に設けられた第一電析槽オーバーフロー戻り絶縁フランジ2118と共に第一循環槽2120と第一電析槽2066とを電気的に浮かせるものである。これは、不要な電流経路の形

成を絶つこと、即ち迷走電流を防止することが、電析電流を利用した電気化学的な成膜反応を安定効果的に進めることにつながる、という本発明者の知見に基づくものである。

【0055】一方の循環還流系には、直接第一循環槽加熱貯槽2121へと戻る第一循環槽電析浴バイパス循環フレキシブルパイプ2146及び第一循環槽電析浴バイパス循環バルブ2147からなるバイパス還流系が設けられており、これは、第一電析槽に浴液を還流すること無く浴の循環を行わしめたい場合、例えば室温から所定温度への昇温時などに、用いるものである。

【0056】また、第一循環槽2120からの一方の循環還流系には、第一電析槽退出ローラー2015を通過し電析浴から出た長尺基板に電析浴をかける第一電析槽出口シャワー2067へと至る送液系が設けられており、第一電析槽出口シャワーバルブ2150を介して第一電析槽出口シャワー2067へとつながっている。第一電析槽出口シャワー2067からの電析液噴霧量は、第一電析槽出口シャワーバルブ2150の開閉度を調節することによって調整される。

【0057】第一循環槽加熱貯槽2121は、実際には蓋が設けられており、蒸気となって水が失われていくのを防止する構造となっている。浴温が高い場合には、蓋の温度も高くなるので、断熱材を貼るなどの考慮は作業の安全面から必要である。

【0058】第一電析槽電析浴の粉末除去のために、フィルター循環系が設けられている。第一電析槽に対するフィルター循環系は、第一電析槽フィルター循環戻りフレキシブルパイプ2151、第一電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2152、第一電析槽フィルター循環元バルブ2154、第一電析槽フィルター循環サクシジョンフィルター2156、第一電析槽フィルター循環ポンプ2157、第一電析槽フィルター循環ポンプバイパスバルブ2158、第一電析槽フィルター循環圧カスイッチ2159、第一電析槽フィルター循環圧力ゲージ2160、第一電析槽フィルター循環フィルター2161、第一電析槽フィルター循環フレキシブルパイプ2164、第一電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管2165、第一電析槽フィルター循環バルブ2166、第一電析槽フィルター循環系電析浴上流戻りバルブ2167、第一電析槽フィルター循環系電析浴中流戻りバルブ2168、第一電析槽フィルター循環系電析浴下流戻りバルブ2169、からなっている。この経路を電析浴は第一電析槽フィルター循環方向2155、同2162、同2163の方向に流れていく。除去されるべき粉末は、機外から飛び込むことも有るし、また電析反応に応じて、電極表面や浴中で形成されることもある。除去されるべき粉末の最小の大きさは、第一電析槽フィルター循環フィルター2161のフィルターサイズで定まる。

【0059】第一電析槽フィルター循環戻りフレキシブ

ルパイプ2151ならびに第一電析槽フィルター循環フレキシブルパイプ2164は、配管の歪みを吸収して、配管接続部からの液漏れを極小化すると共に、機械強度に劣る絶縁配管を保護し、ポンプを始めとする循環系の構成部品の配置自由度を上げるためのものである。

【0060】第一電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2152ならびに第一電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管2165は、大地アースからフロートとした第一電析浴保持槽2065が大地アースに落ちることを防止するため、電気的に浮かせることを目的としたものである。

【0061】第一電析槽フィルター循環サクシジョンフィルター2156はいわば「茶漉し」のような金網であり、大きなごみを取り除き、後に続く第一電析槽フィルター循環ポンプ2157や第一電析槽フィルター循環フィルター2161を保護するためのものである。

【0062】第一電析槽フィルター循環フィルター2161はこの循環系の主役であり、電析浴中に混入あるいは発生した粉体を除去するためのものである。

【0063】本循環系の電析浴の循環流量は、主に第一電析槽フィルター循環バルブ2166で、また従として第一電析槽フィルター循環ポンプ2157に並列に設けられた第一電析槽フィルター循環ポンプバイパスバルブ2158で微調整をおこなう。これらのバルブ調整による循環流量を把握するために、第一電析槽フィルター循環圧力ゲージ2160が設けられている。第一電析槽フィルター循環ポンプバイパスバルブ2158は流量の微調整の他、フィルター循環流量全体を絞った時に、キャビテーションが発生して第一電析槽フィルター循環ポンプ2157が破損するのを防止している。

【0064】第一電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2152を経て第一電析槽排水バルブ2153から第一排液槽2172（図6参照）に電析浴が移送できる。この移送は、電析浴交換や装置のメンテナンスや更には緊急時に行われるものである。移送される排液としての電析浴は重力落下にて第一排液槽排液貯槽2144に落とされる。メンテナンスや緊急時の目的には、第一排液槽排液貯槽2144が第一電析槽2066および第一循環槽2120の浴容量の合計を貯めるだけの容量をもつことが好ましい。

【0065】第一排液槽排液貯槽2144には第一排液槽排液貯槽上蓋2277が設置されており、電析浴の重力落下移送を効果的ならしめるために、第一排液槽空気抜き2171及び第一排液槽空気抜きバルブ2170が設けられている。

【0066】一旦、第一排液槽排液貯槽2144に落とされた電析浴は、温度が下がった後、第一排液槽排水バルブ2173より建物側の廃水処理に、あるいは第一排液槽排液回収バルブ2174、排液回収元バルブ2175、排液回収サクシジョンフィルター2176と排液回収

ポンプ2177を経て不図示のドラム缶に回収されたるべき処分がとりおこなわれる。回収や処理に先立って第一排液槽排液貯槽2144内で、水による希釈や薬液による処理など行うことも可能である。

【0067】電析浴を攪拌し電析成膜を均一化ならしめるために、第一電析浴保持槽2065底部に設置された第一電析槽攪拌空気導入管2062（図4参照）に穿った複数のオリフィスから空気バブルを噴出させるようになっている。空気は、工場に供給される圧搾空気を圧搾空気導入口2182（図6参照）から取り込み、電析浴攪拌用圧搾空気圧力スイッチ2183を経て、第一電析槽圧搾空気導入方向2184に示される方向で、順に第一電析槽圧搾空気元バルブ2185、第一電析槽圧搾空気流量計2186、第一電析槽圧搾空気レギュレーター2187、第一電析槽圧搾空気ミストセパレーター2188、第一電析槽圧搾空気導入バルブ2189、第一電析槽圧搾空気フレキシブルパイプ2190、第一電析槽圧搾空気絶縁配管2191、そして第一電析槽圧搾空気上流側制御バルブ2193または第一電析槽圧搾空気下流側制御バルブ2192を通り第一電析槽攪拌空気導入管2062へと至る。

【0068】電析槽間折返しローラー2016を経て第二電析槽2116（図5参照）に搬送された長尺基板は、第二の電析膜を堆積または処理される。本装置の使い方によって、第二の電析膜は第一の電析膜と同一のもので、第一の電析膜と第二の電析膜とが一つの膜を形成することもあるし、また同じ材質ながら別の特性を付与された二層の積層であることもある（例えば、酸化亜鉛で粒径の異なる層の積層など）し、同じ特性を持ちながら別の材質からなる二層の積層であることもある（例えば、透明導電膜として酸化インジウムと酸化亜鉛の積層など）し、あるいは全く異なる二層の積層であることもあるし、更に、第一電析槽2066で低酸化物を堆積し、第二電析槽2116で酸化進行処理を行ったり、第一電析槽2066で低酸化物を堆積し、第二電析槽2116で食刻処理を行ったり、といった組み合わせが可能となる。従って、電析浴あるいは処理浴、浴温度、浴循環量、電流密度、攪拌量、などの電析または処理条件は、それぞれの目的に合わせて選択される。電析または処理時間を第一電析槽2066と第二電析槽2116とで変える必要がある場合には、長尺基板2006の通過時間を第一電析槽2066と第二電析槽2116とで変えればよく、そのためには、第一電析槽2066と第二電析槽2116とで槽の長さを変えたり、または長尺基板の折り返しを行うことで調整する。

【0069】第二電析槽2116は、図5に示すように電析浴に対して腐食せず電析浴を保温できる第二電析浴保持槽2115中に、温度制御された電析浴が第二電析浴浴面2074となるように保持されている。この浴面の位置は、第二電析浴保持槽2115内に設けられた仕

切板によるオーバーフローで実現されている。不図示の仕切板は電析浴を第二電析浴保持槽2115全体で奥側に向かって落とすように設置されており、樋構造にて第二電析槽オーバーフロー戻り口2075に集められた溢れた電析浴は、第二電析槽オーバーフロー戻り路2219を経て第二循環槽2222へ至り、ここで加熱されて、再び第二電析槽上流循環噴流管2113と第二電析槽下流循環噴流管2114とから第二電析浴保持槽2115に還流され、オーバーフローを促すに足るだけの電析浴の流入を形成する。

【0070】長尺基板2006は、電析槽間折返しローラー2016、第二電析槽進入ローラー2069、第二電析槽退出ローラー2070、純水シャワー槽折返し進入ローラー2279を経て、第二電析槽2116内を通過する。第二電析槽進入ローラー2069と第二電析槽退出ローラー2070との間で長尺基板の表面は、電析浴の中にあつて、2.8個の第二電析槽アノード2076～2103と対向している。実際の電析は、長尺基板に負、アノードに正の電位を与えて、電析浴中で両者の間に、電気化学反応を伴う電析電流を流すことによって行う。

【0071】本装置において第二電析槽2116におけるアノード2076～2103は、4個ずつが、7つのアノード載置台2104～2110に載置されている。アノード載置台は絶縁板を介してそれぞれのアノードを置く構造となっており、独立の電源から独自の電位を印加されるようになっている。また、アノード載置台2104～2110は電析浴中で長尺基板とアノード2076～2103との間隔を保持する機能も担っている。このため通常、アノード載置台2104～2110は、予め決められた間隔を保持するべく、高さ調整が出来るように設計製作されている。

【0072】第二電析槽退出ローラー2070の直前に設けられた第二電析槽裏面電極2111、浴中で長尺基板の裏面に堆積された膜を電気化学的に除去するためのもので、第一電析槽裏面電極2061と同じく、長尺基板2006に対して第二電析槽裏面電極2111を負側の電位とすることで、これを実現する。

【0073】第二電析槽退出ローラー2070を通過し電析浴から出た長尺基板には、第二電析槽出口シャワー2297から電析浴をかけられて、成膜面が乾燥してムラを生じるのを防止している。また第二電析槽2116と純水シャワー槽2360との渡り部分に設けられた純水シャワー槽折返し進入ローラーカバー2318も、電析浴から発生する蒸気を閉じ込め、長尺基板の成膜面が乾燥するのを防止している。更に、純水シャワー槽入口表面純水シャワー2299や純水シャワー槽入口裏面純水シャワー2300（図7参照）も、電析浴を洗浄して落とすだけでなく、同様の働きを機能する。

【0074】第二循環槽2222は、第二電析槽211

6中の電析浴の加熱保温ならびに噴流循環を担うものである。前述のごとく、第二電析槽2116でオーバーフローした電析浴は、第二電析槽オーバーフロー戻り口2075に集められ、第二電析槽オーバーフロー戻り路2219を通り、第二電析槽オーバーフロー戻り路絶縁フランジ2220を経て、第二循環槽加熱貯槽2223へと至る。第二循環槽加熱貯槽2223内には、8本の第二循環槽ヒーター2224～2231が設けられており、室温の電析浴を初期加熱する際や、循環によって浴温の低下する電析浴を再加熱して、所定の温度に電析浴を保持する際に機能させられる。

【0075】第二循環槽加熱貯槽2223には2つの循環系が接続されている。すなわち、第二循環槽電析浴上流循環元バルブ2232、第二循環槽電析浴上流循環ポンプ2234、第二循環槽電析浴上流循環バルブ2237、第二循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイプ2238、第二循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管2239を経て、第二電析槽上流循環噴流管2113から第二電析浴保持槽2115に戻る第二電析槽上流循環還流系と、第二循環槽電析浴下流循環元バルブ2242、第二循環槽電析浴下流循環ポンプ2245、第二循環槽電析浴下流循環バルブ2247、第二循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2248、第二循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管2249を経て、第二電析槽下流循環噴流管2114から第二電析浴保持槽2115に戻る第二電析槽下流循環還流系とである。

【0076】第二電析槽上流循環噴流管2113と第二電析槽下流循環噴流管2114とから第二電析槽2116に戻る電析浴は、第二電析浴保持槽2115内での電析浴の交換を効果ならしめるよう、第二電析浴保持槽2115下部に設けられた第二電析槽上流循環噴流管2113と第二電析槽下流循環噴流管2114から、それぞれの噴流管に穿かれたオリフィスを経て噴流として還流される。

【0077】それぞれの循環還流系での還流量は主に、第二循環槽電析浴上流循環バルブ2237または第二循環槽電析浴下流循環バルブ2247の開閉度によって制御され、更に細かい調節は、第二循環槽電析浴上流循環ポンプ2234または第二循環槽電析浴下流循環ポンプ2245の出口と入口を短絡して接続したバイパス系に設けられた第二循環槽電析浴上流循環ポンプバイパスバルブ2235または第二循環槽電析浴下流循環ポンプバイパスバルブ2244によって制御される。バイパス系は、還流量を少なくした場合や、浴温が極めて沸点に近い時、ポンプ内でのキャビテーションを防止する役目も果たしている。第一電析槽の説明でも述べたが、浴液が沸騰気化して液体を送り込めなくなるキャビテーションは、ポンプの寿命を著しく短してしまう。

【0078】第二電析槽上流循環噴流管2113と第二電析槽下流循環噴流管2114とにオリフィスを穿って

噴流を形成する場合、還流量は殆ど第二電析槽上流循環噴流管2113と第二電析槽下流循環噴流管2114へ戻す溶液の圧力によって定まる。これを知るために第二循環槽電析浴上流循環圧力ゲージ2236と第二循環槽電析浴下流循環圧力ゲージ2246が設けられていて、還流量のバランスはこれらの圧力ゲージにて知ることが出来る。オリフィスから吹き出す還流浴液量は正確にはベルヌーイの定理に従うが、噴流管に穿ったオリフィスが数ミリ以下の径の時には、第二電析槽上流循環噴流管2113ないし第二電析槽下流循環噴流管2114全体にわたって噴流量を実質的に一定とすることができる。

【0079】更に還流量が十分に大きい場合には、浴の交換が極めてスムーズに行われるので、第二電析槽2116がかなり長くとも、浴の濃度の均一化や温度の均一化が効果的に図れる。第二電析槽オーバーフロー戻り路2219がこの充分な還流量を流しうる太さを持つべきであることは当然である。

【0080】それぞれの循環還流系に設けられた第二循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイプ2238と第二循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2248は、配管系の歪みを吸収するものであり、特に歪みに対して機械的強度が不足しがちなフランジ絶縁配管などを用いる場合には有効である。

【0081】それぞれの循環還流系に設けられた第二循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管2239と第二循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管2249は、第二電析槽オーバーフロー戻り路2219途中に設けられた第二電析槽オーバーフロー戻り絶縁フランジ2220と共に第二循環槽2222と第二電析槽2116とを電気的に浮かせるものである。これは、不要な電流経路の形成を絶つこと、即ち迷走電流を防止することが、電析電流を利用した電気化学的な成膜反応を安定効果的に進めることにつながる、という本発明者の知見に基づくものである。

【0082】一方の循環還流系には、直接第二循環槽加熱貯槽2223へと戻る第二循環槽電析浴バイパス循環フレキシブルパイプ2250及び第二循環槽電析浴バイパス循環バルブ2251からなるバイパス還流系が設けられており、これは、第二電析槽に浴液を還流すること無く浴の循環を行わしめたい場合、例えば室温から所定温度への昇温時などに、用いるものである。

【0083】また、第二循環槽2222からの両循環還流系には、第二電析槽進入ローラー2069に至る直前に電析浴をかける第二電析槽入口シャワー2068へと送るものと、第二電析槽退出ローラー2070を通過し電析浴から出た長尺基板に電析浴をかける第二電析槽出口シャワー2297へと送るものと2つの送液系が設けられており、前者は、第二電析槽入口シャワーバルブ2241を介して第二電析槽入口シャワー2068へと、後者は第二電析槽出口シャワーバルブ2252を介

して第二電析槽出口シャワー2297へと、つながっている。第二電析槽入口シャワー2068からの電析液噴霧量は、第二電析槽入口シャワーバルブ2241の開閉度を調節することによって、また、第二電析槽出口シャワー2297からの電析液噴霧量は、第二電析槽出口シャワーバルブ2252の開閉度を調節することによって、調整される。

【0084】第二循環槽加熱貯槽2223は、実際には蓋が設けられており、蒸気となって水が失われていくのを防止する構造となっている。浴温が高い場合には、蓋の温度も高くなるので、断熱材を貼るなどの考慮は作業の安全面から必要である。

【0085】第二電析槽電析浴の粉末除去のために、フィルター循環系が設けられている。第二電析槽に対するフィルター循環系は、第二電析槽フィルター循環戻りフレキシブルパイプ2253、第二電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2254、第二電析槽フィルター循環元バルブ2256、第二電析槽フィルター循環サクシオンフィルター2258、第二電析槽フィルター循環ポンプ2260、第二電析槽フィルター循環ポンプバイパスバルブ2259、第二電析槽フィルター循環圧力スイッチ2261、第二電析槽フィルター循環圧力ゲージ2262、第二電析槽フィルター循環フィルター2263、第二電析槽フィルター循環フレキシブルパイプ2266、第二電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管2267、第二電析槽フィルター循環バルブ2268、第二電析槽フィルター循環系電析浴上流戻りバルブ2269、第二電析槽フィルター循環系電析浴中流戻りバルブ2270、第二電析槽フィルター循環系電析浴下流戻りバルブ2271、からなっている。この経路を電析浴は第二電析槽フィルター循環方向2257、同2264、同2265の方向に流れていく。除去されるべき粉末は、機外から飛び込むことも有し、また電析反応に応じて、電極表面や浴中で形成されることもある。除去されるべき粉末の最小の大きさは、第二電析槽フィルター循環フィルター2263のフィルターサイズで定まる。

【0086】第二電析槽フィルター循環戻りフレキシブルパイプ2253ならびに第二電析槽フィルター循環フレキシブルパイプ2266は、配管の歪みを吸収して、配管接続部からの液漏れを極小化すると共に、機械強度に劣る絶縁配管を保護し、ポンプを始めとする循環系の構成部品の配置自由度を上げるためのものである。

【0087】第二電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2254ならびに第二電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管2267は、大地アースからフロートとした第二電析浴保持槽2115が大地アースに落ちることを防止するため、電氣的に浮かせることを目的としたものである。

【0088】第二電析槽フィルター循環サクシオンフィルター2258はいわば「茶漉し」のような金網であ

り、大きなごみを取り除き、後に続く第二電析槽フィルター循環ポンプ2260や第二電析槽フィルター循環フィルター2263を保護するためのものである。

【0089】第二電析槽フィルター循環フィルター2263はこの循環系の主役であり、電析浴中に混入あるいは発生した粉体を除去するためのものである。

【0090】本循環系の電析浴の循環流量は、主に第二電析槽フィルター循環バルブ2268で、また従として第二電析槽フィルター循環ポンプ2260に並列に設けられた第二電析槽フィルター循環ポンプバイパスバルブ2259で微調整をおこなう。これらのバルブ調整による循環流量を把握するために、第二電析槽フィルター循環圧力ゲージ2262が設けられている。第二電析槽フィルター循環ポンプバイパスバルブ2259は流量の微調整の他、フィルター循環流量全体を絞った時に、キャビテーションが発生して第二電析槽フィルター循環ポンプ2260が破損するのを防止している。

【0091】第二電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2254を経て第二電析槽排水バルブ2255から第二排液槽2274（図6参照）に電析浴が移送できる。この移送は、電析浴交換や装置のメンテナンスや更には緊急時に行われるものである。移送される排液としての電析浴は重力落下にて第二排液槽排液貯槽2273に落とされる。メンテナンスや緊急時の目的には、第二排液槽排液貯槽2273が第二電析槽2116および第二循環槽2222の浴容量の合計を貯めるだけの容量をもつことが好ましい。

【0092】第二排液槽排液貯槽2273には第二排液槽排液貯槽上蓋2278が設置されており、電析浴の重力落下移送を効果的ならしめるために、第二排液槽空気抜き2276及び第二排液槽空気抜きバルブ2275が設けられている。

【0093】一旦、第二排液槽排液貯槽2273に落とされた電析浴は、温度が下がった後、第二排液槽排水バルブ2180より建物側の廃水処理に、あるいは第二排液槽排液回収バルブ2181、排液回収元バルブ2175、排液回収サクシオンフィルター2176と排液回収ポンプ2177を経て不図示のドラム缶に回収されたるべき処分がとりおこなわれる。回収や処理に先立って第二排液槽排液貯槽2273内で、水による希釈や薬液による処理など行うことも可能である。

【0094】電析浴を攪拌し電析成膜を均一化ならしめるために、第二電析浴保持槽2115底部に設置された第二電析槽攪拌空気導入管2112（図5参照）に穿った複数のオリフィスから空気バブルを噴出させるようになっている。空気は、工場に供給される圧搾空気を圧搾空気導入口2182（図6参照）から取り込み、電析浴攪拌用圧搾空気圧力スイッチ2183を経て、第二電析槽圧搾空気導入方向2194に示される方向で、順に第二電析槽圧搾空気元バルブ2195、第二電析槽圧搾空

気流量計2196、第二電析槽圧搾空気レギュレーター2197、第二電析槽圧搾空気ミストセパレーター2198、第二電析槽圧搾空気導入バルブ2199、第二電析槽圧搾空気フレキシブルパイプ2220、第二電析槽圧搾空気絶縁配管2201、そして第二電析槽圧搾空気上流側制御バルブ2202または第二電析槽圧搾空気下流側制御バルブ2272を通り第二電析槽攪拌空気導入管2112へと至る。

【0095】第一電析槽2066や第二電析槽2116には、予備の液体または気体が導入できるように、図6に示すように予備導入系が設置されている。電析槽予備導入口2213からの液体または気体は、電析槽予備導入バルブ2214を介して、第一電析槽予備導入バルブ2215、第一電析槽予備導入絶縁配管2216を経て第一電析槽2066へ、また、第二電析槽予備導入バルブ2217、第二電析槽予備導入絶縁配管2218を経て第二電析槽2116へ導入される。予備導入系で最も可能性の高いものは、浴の能力を長時間一定に保つための保持剤や補充薬であるが、場合によっては、浴に溶かす気体であったり、また粉末を除去する酸であったりする。

【0096】洗浄は、図7に示される純水シャワー槽2360、第一温水槽2361、第二温水槽2362の3段で行われる。第二温水槽2362に加熱された純水が供給され、その排液が第一温水槽2361で用いられ、更にその排液が純水シャワー槽2360で用いられる構成となっている。このことにより、長尺基板は電析槽での電析を終了した後、次第に純度の高い水で洗われている。

【0097】第二温水槽2362は最も高純度の純水を用いる。この純水は長尺基板が退出していく直前の第二温水槽出口裏面純水シャワー2309、第二温水槽出口表面純水シャワー2310へ供給される。供給すべき純水は、図8に示すように、水洗系純水口2337から水洗系純水供給元バルブ2338を経て一旦純水加熱槽2339に貯められ、純水加熱槽純水加熱ヒーター2340〜2343で所定の温度に暖められ、純水加熱槽純水送出バルブ2344、純水加熱槽純水送出ポンプ2346、純水加熱槽圧力スイッチ2347、純水加熱槽カートリッジ式フィルター2349、純水加熱槽流量計2350を通り、一方は第二温水槽出口裏面シャワーバルブ2351から第二温水槽出口裏面純水シャワー2309（図7）へ、他方は第二温水槽出口表面シャワーバルブ2352から第二温水槽出口表面純水シャワー2310（図7）へと至る。加熱は洗浄効果を向上させるためである。

【0098】シャワーへ供給されて第二温水槽温水保持槽2317へ溜まった純水は純水リンス浴を形成し、ここで長尺基板は静水での洗浄が行われる。純水の温度が下がらないように、第二温水槽2362には第二温水槽

温水保温ヒーター2307が設けられている。

【0099】第一温水槽2361へは、第二温水槽温水保持槽2317を溢れた純水が、第二温水槽2362から温水槽間連結管2232を介して供給される。第一温水槽2361には第二温水槽2362同様、第一温水槽温水保温ヒーター2304が設置されており純水の温度を保持するようになっている。更に第一温水槽2361には超音波源2306が設置されており、積極的に長尺基板表面の汚れを第一温水槽ローラー2282と第二温水槽折返し進入ローラー2283の間で除去するようになっている。

【0100】第一温水槽温水保持槽2316からの純水は、純水シャワー槽純水シャワー供給元バルブ2323に続いて、図8に示すように純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプ2325、純水シャワー槽純水シャワー供給圧力スイッチ2326、純水シャワー槽純水シャワー供給カートリッジ式フィルター2328、純水シャワー槽純水シャワー供給流量計2329を経て、純水シャワー槽入口表面純水シャワーバルブ2330から純水シャワー槽入口裏面純水シャワー2299（図7）へ、純水シャワー槽入口裏面純水シャワーバルブ2331から純水シャワー槽入口裏面純水シャワー2300（図7）へ、純水シャワー槽出口裏面純水シャワーバルブ2332から純水シャワー槽出口裏面純水シャワー2302（図7）へ、純水シャワー槽出口表面純水シャワーバルブ2333から純水シャワー槽出口表面純水シャワー2303（図7）へと送られ、純水シャワー槽2360の入口と出口で、それぞれ長尺基板裏面と長尺基板表面に洗浄用シャワー流がかけられる。

【0101】シャワーの済んだ水は純水シャワー槽受け槽2315で受けられ、そのまま第一温水槽温水保持槽2316と第二温水槽温水保持槽2317の一部と合流して水洗系排水2336に捨てられる。通常は、洗浄済みの水にはイオンその他が含まれるため、所定の処理を必要とする。

【0102】洗浄のための純水シャワー槽2360、第一温水槽2361、第二温水槽2362では、長尺基板は純水シャワー槽折返し進入ローラー2279、純水シャワー槽ローラー2280、第一温水槽折返し進入ローラー2281、第一温水槽ローラー2282、第二温水槽折返し進入ローラー2283、第二温水槽ローラー2284、乾燥部折返しローラー2285へと送られていく。

【0103】純水シャワー槽折返し進入ローラー2279の直後には純水シャワー槽裏面ブラシ2298が設けられており、長尺基板裏面に付着する比較的大きな粉や付着力の弱い生成物を取り除けるようになっている。

【0104】乾燥部2363に至った長尺基板2006は、まず乾燥部入口で乾燥部入口裏面エアナイフ2311、乾燥部入口表面エアナイフ2312による水切

りが行われる。エアナイフへの空気の導入は、図8に示すように乾燥系圧搾空気導入口2353、乾燥系圧搾空気圧力スイッチ2354、乾燥系圧搾空気フィルターレギュレーター2355、乾燥系圧搾空気ミストセパレーター2356、乾燥系圧搾空気供給バルブ2357、その後乾燥部入口裏面エアナイフバルブ2358または乾燥部入口表面エアナイフバルブ2359、という経路でなされる。乾燥部2363に供給される空気は特に水滴などを含むと不都合なので、乾燥系圧搾空気ミストセパレーター2356の役割は重要である。

【0105】続いて乾燥折返しローラー2285から巻取装置進入ローラー2286に搬送される過程で、並んだIRランプ2313の輻射熱による乾燥が行われる。IRランプ2313の輻射熱が充分であれば、電析膜を成膜後長尺基板2006をCVD装置などの真空装置に投入しても不都合は生じない。乾燥時は、水切による霧の発生と、IRランプ輻射による水蒸気の発生があって、排気ダクトに繋がる乾燥部排気口2314は不可欠である。

【0106】乾燥系排気ダクト2370に集められた水蒸気は、図9に示すように乾燥系凝縮器2371でそのほとんどが水に戻り乾燥系凝縮器排水ドレイン2373へと捨てられ、一部は乾燥系排気2374へと捨てられていく。水蒸気に有害気体を含む場合には、排気は所定の処理を行うべきである。

【0107】巻取装置2296（図7参照）は、巻取装置進入ローラー2286、巻取装置方向転換ローラー2287、巻取り調整ローラー2288、を順に経て長尺基板2006を長尺基板巻上げボビン2289にコイル状に巻取っていく。堆積した層保護が必要な場合には、インターリフ繰出しボビン2290からインターリフを繰出し、長尺基板に巻き込まれていく。長尺基板2006の搬送方向は矢印2292で示され、長尺基板巻上げボビン2289の回転方向は矢印2293で示され、インターリフ繰出しボビン2290の巻取り方向は矢印2294で示される。図7中、長尺基板巻上げボビン2289へ巻き上げられる長尺基板と、インターリフ繰出しボビン2290から繰り出されるインターリフは、それぞれ搬送開始時の位置と搬送終了時の位置で干渉が起きていないことを示している。巻取装置全体は、防塵のため、ヘパフィルターとダウンフローを用いた巻取装置クリーンブース2295で覆われた構造となっている。

【0108】本巻取装置にあっては、巻取装置方向転換ローラー2287が長尺基板の蛇行を修正する機能を付与されている。巻取装置方向転換ローラー2287と巻取り調整ローラー2288との間に設置された蛇行検知器からの信号に基づいて、油圧のサーボで巻取装置方向転換ローラー2287を巻取装置進入ローラー2286側にセットされた軸を中心として振ってやることで、蛇

行の修正が可能となる。巻取装置方向転換ローラー2287の制御は、図7中、近似的に手前側あるいは奥側へのローラーの移動であり、その移動の向きは、蛇行検出器からの長尺基板蛇行検出方向と逆である。サーボのゲインは、長尺基板の搬送速度によるが、一般に大きな物を必要としない。数百メートルの長さの長尺基板を巻き上げても、その端面はサブミリの精度で揃えられる。

【0109】電析浴や温水を室温より高い温度で使うと必然的に水蒸気が発生する。特に80℃を超える温度を用いると、水蒸気はかなりのものとなる。槽の浴面から発生する水蒸気は、槽の浴面上に溜まり、装置の隙間から勢いよく吹き出したり、蓋の開閉時に大量の放出を見たり、また装置の隙間から水滴となって流れ落ちたり、装置の操作環境を悪化させる。このため、排気ダクトを介して強制的に吸引排気させるのが好ましい。

【0110】第一電析槽2066の第一電析槽上流排気口2021、第一電析槽中流排気口2022、第一電析槽下流排気口2023、また第二電析槽2116の第二電析槽上流排気口2071、第二電析槽中流排気口2072、第二電析槽下流排気口2073、純水シャワー槽2360の純水シャワー槽排気口2301、第一温水槽2361の第一温水槽排気口2305、第二温水槽2362の第二温水槽排気口2308を介して排気ダクト2020に集められた水蒸気は、図9に示すように絶縁フランジを通り、電析水洗系排気ダクト凝縮器2366でそのほとんどが水に戻り電析水洗系排気ダクト凝縮器排水ドレイン2368へと捨てられ、一部は電析水洗系排気2369へと捨てられていく。水蒸気に有害気体を含む場合には、排気は所定の処理を行うべきである。

【0111】本装置では、排気ダクト2020をステンレスで構成したので、第一電析槽2066の第一電析浴保持槽2065及び第二電析槽2116の第二電析浴保持槽2115を大地アースからフロート電位とするために、電析水洗系排気ダクト基幹絶縁フランジ2365と電析水洗系排気ダクト水洗側絶縁フランジ2364を設け、電氣的に切り離した。

【0112】[基板]本装置で用いられる基板材料は、膜成膜面に電氣的な導通がとれ、電析浴に侵されないものなら使用でき、SUS、Al、Cu、Fe、などの金属が用いられる。金属コーティングを施したPETフィルムなども利用可能である。これらの中で、素子化プロセスを後工程で行うには、SUSが長尺基板としては優れている。

【0113】SUSは非磁性SUS、磁性SUSいずれも適用できる。前者の代表はSUS304であり研磨性に優れていて0.1s程度の鏡面とすることも可能である。後者の代表はフェライト系のSUS430であり、磁力を利用した搬送には有効に利用される。

【0114】基板表面は、平滑でも良いし、粗面でもよい。SUSの圧延プロセスにおいて圧延ローラーの種類

を変えたりすることにより表面性が変わる。BAと称するものは鏡面に近く、2Dにあっては凹凸が顕著である。いずれの面においても、SEM（電子顕微鏡）下での観察では、ミクロン単位の粒れなどが目立つことがある。電池基板としては、大きなうねり状の凹凸よりも、ミクロン単位の構造の方が太陽電池の特性には、良い方向にも悪い方向にも大きく反映する。

【0115】さらに、これら基板は別の導電性材料が成膜されていてもよく、電析の目的に応じて選択される。場合によっては、酸化亜鉛のごく薄層を予め他の方法で形成しておくことは、電析法での堆積速度を安定的に向上できて好ましい。その場合、スパッタ法による薄膜などが利用できる。前述したように、1000~2000 Å以下の薄膜であると、空気中の酸素や水の吸着によって抵抗値が大きくなってしまふことがある。あるいは高温の電析浴に浸すと水吸着がおこり抵抗が高くなる。

【0116】しかし、本発明者の実験によると、スパッタの薄膜酸化亜鉛上に、水溶液から電気化学的に酸化亜鉛を、例えば1μm以上、堆積すると、その後の乾燥さえ十分であれば、大きな抵抗値は観測されない。これは、水溶液から電気化学的に堆積された酸化亜鉛からトラップサイトに充分なキャリアが補給できたもの、と考えている。したがって、予め形成する酸化亜鉛の薄層は、それ単膜では抵抗が大きくなるような薄膜でも充分である。もちろん、前掲の酸素吸着の影響を防ぐために提案された論文を参照して、B、Al、In、Gaなどの元素を数%以下の量でスパッタのターゲットに混在させて、初めから高抵抗化しない膜を形成しておくこともできる。

【0117】【インターリーフ】堆積された膜を保護するインターリーフとしては、ノーマックスを代表とする不織布や、PETを代表とする樹脂フィルム等が利用できる。PETなどの樹脂フィルムは、更に柔らかいCuやAlの金属を薄くコートしたものを利用することも可能である。勿論樹脂のフィルムはあまり高温だと溶けたり融着を起こしたりするので、予め基板が充分な温度にまで冷えていることを確認する必要がある。不織布や紙などを用いる場合には、予めそれらの水分吸湿量に注意を払うべきである。既に指摘したように、一旦放出した水分は、酸化亜鉛層には再吸着するのに時間がかかる。吸湿したインターリーフで丸めたまま保管すると生産上の不安定性の原因となる。不織布や紙などのインターリーフを用いて、長期間の保管が予想される場合には、予め巻込む前に不織布や紙などのインターリーフを乾燥させておくのがよい。

【0118】【温風乾燥】本発明においては、析出膜を乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる。これにより、電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることをせず、安定的な低抵抗酸化亜鉛薄膜を提供できる。

【0119】この析出膜の乾燥には温風を用いるのが好ましく、その理由は、その熱源からの熱を効果的に成膜した酸化亜鉛層に伝達できるからである。実際、本装置の乾燥では、IRランプ2313の全熱量は約10kWあったが、充分な乾燥に至らなかった。これは、酸化亜鉛の形成されている面の反射率は70%以上、裏のSU/S面でも50%以上ということに起因すると考えられた。反射率を下げるができる材料を用いることが出来るような場合には、あるいは裏面黒化処理など出来る場合には、輻射乾燥方式でも充分な熱効率が期待できる。

【0120】本発明で用いられる温風乾燥は、基板面に沿って温風が流れるように構成されているものなら適用可能である。SU/Sは熱伝導が金属のなかでも悪いので、温風と接触する面を大きくとるのが好ましく、乾燥部の長さを大きくとるか、温風の吹き出し面を大きくするか、温風吹き出しノズルの数をふやすのがよい。

【0121】乾燥のための温風には埃が含まれていると都合が悪い。通常、本装置は、クリーンルームに設置せずともよいが、直に風を当てるような時には、その風から埃を除去しておくのがよい。そのためには、HEPAフィルターなどを熱風路の一部に設けておくともよい。

【0122】また、温風の温度は200℃以上にすることが好ましく、これにより効果的に乾燥部材、即ちここでは基板の温度を水分離脱可能な温度に上昇せしめることができる。また、長尺物の基板に対しても、確実に全域に渡って低抵抗を確保することができる。

【0123】【搬送速度】基板の搬送速度は、成膜については、必要な電析膜の膜厚と、その成膜速度との兼ね合いから決められる。実際には、第一電析槽2066と第二電析槽2116に合計56個のアノードがあり、それぞれの膜堆積速度の総和で、長尺基板の搬送速度は決められる。

【0124】本装置では、0.5m/min~5m/minの範囲で設計し、実験的に、最低の速度でも最高の速度でも、500m以上の長尺基板に、85℃の昇温状態で、良好なる搬送のもと、酸化亜鉛の堆積が可能であることを実証した。

【0125】搬送速度は、また、乾燥度合いとの兼ね合いから決められる。即ち、搬送速度が速すぎると乾燥不十分となって好ましくないし、かといっていくらでも下げれば良いというものでもない。装置としては、堆積できる搬送速度に見合った乾燥能力を備えているのが好ましいが、コストやスペースの関係でそれが困難な場合には、乾燥能力に合わせた搬送速度を選択すべきである。

【0126】本装置ではIRランプを合計約10kW用いているが、IRランプの使用だけでは1m/min以上の搬送速度では、抵抗値を数Ωcm²以下にする事は殆どできず、設計外の0.2m/minまで落としてやっと抵抗値の低減をみた。

【0127】一方、本発明においては、後述の実施例で示すように、図1に示すような温風乾燥機を組み付けることにより、基板の搬送速度を1m/min以上にしても、乾燥手段の熱量が基板の一部に滞留することなく、均一に水分離脱を促進でき、全体の抵抗値を数 Ωcm^2 以下にすることができる。

【0128】

【実施例】以下本発明に基づくところの実施例について説明する。

【0129】〔実施例1〕図1に示す温風乾燥部を構成し、図2～図9に示す電析装置のIRランプ2313（図7参照）の直後に組み込んだ。

【0130】図中、1002はロール基板であり、矢印の方向に搬送されている。1003はSUS板で外形を作りガラスウールを中に詰めた保温壁である。保温壁1003は、温風が外気と接触する量を最小として、温風の温度が下がらないようにすると共に、温風が漏れて電析装置を不要に加熱してダメージを与えるのを防止するものである。

【0131】温風ノズル1004a～1004hは、SUS管にオリフィスを通して形成したものであり、保温壁1003中に、ロール基板1002の表裏からそれぞれ、エアナイフ状に温風を吹き付けるものである。

【0132】温風は、保温壁内に吹き出された熱気を回収する熱気回収ダクト1005からの回収熱気と、外気を導入して温度を制御する外気導入ダクト1006からの外気を混合して、熱風発生炉1008で熱風となって熱風送路1011へと送られる。外気導入の割合は、外気調節弁1007によって制御される。常に定量の外気を導入することによって、熱風発生炉1008での異常な加熱を防止する事が出来る。熱風送路1011へと送られた温風は、HEPAフィルター1012を通過してそれに含まれる埃を除去される。埃を除去された温風は、更に温風導入ダクト1013を介して、不図示のマニホールドを経て、温風ノズルに分割導入される。

【0133】温風の経路、即ち熱気回収ダクト1005、熱風発生炉1008、熱風送路1011、HEPAフィルター1012、温風導入ダクト1013、マニホールドは、不要な放熱を防止し、熱源の効率を上げるために保温材で囲んでおくのがよい。またこれは、操作員の不要な接触による事故を防止する上でも好ましい。

【0134】熱風発生炉1008は、送風ファン1009と電熱ヒーター1010から成っている。もちいた熱風発生炉1008のヒーター容量は、10kWとし、空気循環量は $2\text{m}^3/\text{min}$ とした。それぞれの温風ノズルのSUS管に穿かれたオリフィスの径は0.5mmとし、一本あたり7箇所配置した。保温壁内の基板搬送路長は約2mとした。

【0135】ロール状SUS基板の厚さは0.12mmであり、幅355mmである。このロール基板を100

0mm/minで搬送したところ、保温壁出口での基板温度は、接触式温度計で150℃であった。一方保温壁内の雰囲気温度は250℃を示した。水溶液から電気化学的に堆積する酸化亜鉛の厚さを1 μm とし、前述した実験と同じく水分量を測定すると共に、電極を形成して電気抵抗を測定すると、残存水分は55%であり、抵抗値は0.5 Ωcm^2 であり、本熱風機を入れない場合の抵抗値約90 Ωcm^2 に比較して、大きな改善を見た。

【0136】IRランプを動作させても動作させなくても、その抵抗値は、熱風乾燥機の有無に大きく依存し、IRランプはほんの表面の水切りの役目を果たしているに過ぎない事が判る一方、本熱風乾燥機の効果は極めてはっきりしたものであった。

【0137】〔実施例2〕実施例1の乾燥機（図1）を図2～図9の電析装置に実施例1と同じように組み込んだ。

【0138】実施例1と同じロール基板を1500mm/minの搬送速度で送り、同様の酸化亜鉛膜の残存水分と電気抵抗を測定した。残存水分は70%、抵抗値は3.4 Ωcm^2 であり、太陽電池などの用途に用いるには、上限に近いものの充分であった。

【0139】〔実施例3〕実施例1の乾燥機（図1）を図2～図9の電析装置に実施例1と同じように組み込んだ。ただし、熱風発生炉の熱容量は30kWに増大せしめた。このことにより、雰囲気温度は350℃に、ロール基板の出口温度は1000mm/minの時に、230℃となった。

【0140】実施例1と同じロール基板を3000mm/minの搬送速度で送り、同様の酸化亜鉛膜の残存水分と電気抵抗を測定した。残存水分は40%、抵抗値は0.4 Ωcm^2 であり、充分な低抵抗化が達成できた。ただし、そのままのパラメータで、ロール基板を1000mm/minの搬送速度で送ると、出口での基板温度は300℃を超えており、後段に冷却ファンが必要であった。

【0141】

【発明の効果】本発明は、水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする酸化亜鉛電析方法であるから、電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることをせず、成膜の状況をかえずに安定的な低抵抗酸化亜鉛薄膜を提供できる。二次的な添加物をもちいた場合には、排水にあたって化学処理に対応するのは勿論、水素過電圧などが変わって酸化亜鉛の電気化学的析出状況またそれに付随するモルフォロジーの変化を引き起こす可能性もある。

【0142】また、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめるのが、温風による場合には、乾

燥部での温度差を小さくでき、装置の一部に高温部を作り出して、設計を難しくしたり、配置に余分なスペースをとらねばならないといった制約をうけることが無い。例えばIRヒーターなどの輻射熱源を利用すると、熱源部の温度はきわめて高いものの、実際の乾燥部材の温度上昇はあまり大きくない。

【0143】また、前記温風の温度が200℃以上である場合には、効果的に乾燥部材、即ちここでは基板の温度を水分離脱可能な温度に上昇せしめることができる。また、長尺物の基板に対しても、確実に全域に渡って低抵抗を確保できる。

【0144】また、基板がロール状の金属である場合には、温風乾燥などによって一旦上昇した基板の温度を急速に冷却することが容易であって、短時間の温度上昇を実現でき、そのことによって、不要な水分離脱を促すことが出来る一方、余分な加熱時間をかけることがなく、成膜した膜に対する不必要な熱をかけることがない。

【0145】また、基板の搬送速度が1000mm/min以上である場合には、乾燥手段の熱量が基板の一部に滞留することなく、均一に水分離脱を促進でき、全体の低抵抗化が容易に実現できる。

【0146】また、水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/l以上である場合には、酸化亜鉛表面の凹凸の発達が著しく、そのような場合でも30%の水分離脱は極めて有効で、温風などの手段による加熱効果も大きい。

【0147】また、基板に電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されて場合には、上部に形成された水溶液から電気化学的に形成した酸化亜鉛のキャリア数を十分に大きくできるために、水分吸着の影響を受けて高抵抗化しやすい薄いスパッタ膜がついていても十分に全体の抵抗を下げる事が出来る。

【0148】また、上記スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000Å以下である場合には、上記と同様、上部に形成された水溶液から電気化学的に形成した酸化亜鉛のキャリア数を十分に大きくできるために、効果的に酸化亜鉛膜を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で好適に用いられる温風乾燥機の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の酸化亜鉛電析装置の一例を示す全体図構成図である。

【図3】本発明の酸化亜鉛電析装置における巻出装置の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の酸化亜鉛電析装置における第一電析槽の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の酸化亜鉛電析装置における第二電析槽の一例を示す模式図である。

【図6】本発明の酸化亜鉛電析装置における排水槽廻りの一例を示す模式図である。

【図7】本発明の酸化亜鉛電析装置における純水シャワー槽から巻取装置までの一例を示す模式図である。

【図8】本発明の酸化亜鉛電析装置における純水加熱槽廻り、圧搾空気系および排水系の一例を示す模式図である。

【図9】本発明の酸化亜鉛電析装置における排気ダクト系の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1002 ロール基板
- 1003 保温壁
- 1004 a ~ 1004 h 温風ノズル
- 1005 熱気回収ダクト
- 1006 外気導入ダクト
- 1007 外気調節弁
- 1008 熱風発生炉
- 1009 送風ファン
- 1010 電熱ヒーター
- 1011 熱風送路
- 1012 H F P A フィルター
- 1013 温風導入ダクト
- 2001 巻出装置長尺基板ボビン
- 2002 巻出装置インターリーフ巻取りボビン
- 2003 巻出装置繰出し調整ローラー
- 2004 巻出装置方向転換ローラー
- 2005 巻出装置排出ローラー
- 2006 長尺基板
- 2007 巻取りインターリーフ
- 2008 インターリーフ巻取り方向
- 2009 巻出装置長尺基板ボビン回転方向
- 2010 長尺基板巻出し方向
- 2011 巻出装置クリーンブース
- 2012 巻出装置
- 2013 電析槽入口折返しローラー
- 2014 第一電析槽進入ローラー
- 2015 第一電析槽退出ローラー
- 2016 電析槽間折返しローラー
- 2017 電析槽入口折返しローラーカバー
- 2018 第一電析槽保持槽カバー
- 2019 電析槽間カバー
- 2020 電析水洗系排気ダクト
- 2021 第一電析槽上流排気口
- 2022 第一電析槽中流排気口
- 2023 第一電析槽下流排気口
- 2024 第一電析槽オーバーフロー戻り口
- 2025 第一電析槽浴面
- 2026 ~ 2053 第一電析槽アノード
- 2054 ~ 2060 第一電析槽アノード載置台
- 2061 第一電析槽裏面電極
- 2062 第一電析槽攪拌空気導入管
- 2063 第一電析槽上流循環噴流管

2064 第一電析槽下流循環噴流管
 2065 第一電析浴保持槽
 2066 第一電析槽
 2067 第一電析槽出口シャワー
 2068 第二電析槽入口シャワー
 2069 第二電析槽進入ローラー
 2070 第二電析槽退出ローラー
 2071 第二電析槽上流排気口
 2072 第二電析槽中流排気口
 2073 第二電析槽下流排気口
 2074 第二電析浴浴面
 2075 第二電析槽オーバーフロー戻り口
 2076~2103 第二電析槽アノード
 2104~2110 第二電析槽アノード載置台
 2111 第二電析槽裏面電極
 2112 第二電析槽攪拌空気導入口
 2113 第二電析槽上流還流噴流管
 2114 第二電析槽下流還流噴流管
 2115 第二電析浴保持槽
 2116 第二電析槽
 2117 第一電析槽オーバーフロー戻り路
 2118 第一電析槽オーバーフロー戻り路絶縁フラン
 ジ
 2119 第一電析槽オーバーフロー戻り方向
 2120 第一循環槽
 2121 第一循環槽加熱貯槽
 2122~2129 第一循環槽ヒーター
 2130 第一循環槽電析浴上流循環元バルブ
 2131 第一循環槽電析浴上流循環方向
 2132 第一循環槽電析浴上流循環ポンプ
 2133 第一循環槽電析浴上流循環ポンプバイパスバ
 ルブ
 2134 第一循環槽電析浴上流循環圧力ゲージ
 2135 第一循環槽電析浴上流循環バルブ
 2136 第一循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイ
 プ
 2137 第一循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管
 2138 第二電析浴保持槽カバー
 2139 第一循環槽電析浴下流循環元バルブ
 2140 第一循環槽電析浴下流循環方向
 2141 第一循環槽電析浴下流循環ポンプバイパスバ
 ルブ
 2142 第一循環槽電析浴下流循環ポンプ
 2143 第一循環槽電析浴下流循環圧力ゲージ
 2144 第一排液槽排液貯槽
 2145 第一循環槽電析浴下流循環バルブ
 2146 第一循環槽電析浴バイパス循環フレキシブル
 パイプ
 2147 第一循環槽電析浴バイパス循環バルブ
 2148 第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイ

10

20

30

40

50

ブ
 2149 第一循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管
 2150 第一循環槽出口シャワーバルブ
 2151 第一電析槽フィルター循環戻りフレキシブル
 パイプ
 2152 第一電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁
 配管
 2153 第一電析槽排水バルブ
 2154 第一電析槽フィルター循環元バルブ
 2155 第一電析槽フィルター循環方向
 2156 第一電析槽フィルター循環サクシオンフィル
 ター
 2157 第一電析槽フィルター循環ポンプ
 2158 第一電析槽フィルター循環ポンプバイパスバ
 ルブ
 2159 第一電析槽フィルター循環圧力スイッチ
 2160 第一電析槽フィルター循環圧力ゲージ
 2161 第一電析槽フィルター循環フィルター
 2162 第一電析槽フィルター循環方向
 2163 第一電析槽フィルター循環方向
 2164 第一電析槽フィルター循環フレキシブルパイ
 プ
 2165 第一電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管
 2166 第一電析槽フィルター循環バルブ
 2167 第一電析槽フィルター循環系電析浴上流戻り
 バルブ
 2168 第一電析槽フィルター循環系電析浴中流戻り
 バルブ
 2169 第一電析槽フィルター循環系電析浴下流戻り
 バルブ
 2170 第一排液槽空気抜きバルブ
 2171 第一排液槽空気抜き
 2172 第一排液槽
 2173 第一排液槽排水バルブ
 2174 第一排液槽排液回収バルブ
 2175 排液回収元バルブ
 2176 排液回収サクシオンフィルター
 2177 排液回収ポンプ
 2178 排液回収口
 2179 排液槽共通排水口
 2180 第二排液槽排水バルブ
 2181 第二排液槽排液回収バルブ
 2182 圧搾空気導入口
 2183 電析浴攪拌用圧搾空気圧力スイッチ
 2184 第一電析槽圧搾空気導入方向
 2185 第一電析槽圧搾空気元バルブ
 2186 第一電析槽圧搾空気流量計
 2187 第一電析槽圧搾空気レギュレーター
 2188 第一電析槽圧搾空気ミストセパレーター
 2189 第一電析槽圧搾空気導入バルブ

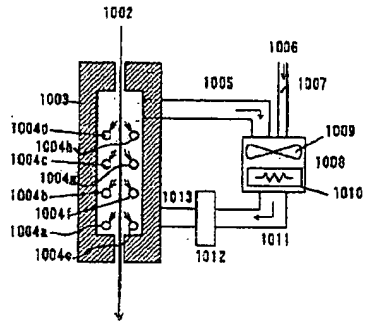
2190 第一電析槽圧搾空気フレキシブルパイプ
 2191 第一電析槽圧搾空気絶縁配管
 2192 第一電析槽攪拌空気下流側制御バルブ
 2193 第一電析槽攪拌空気上流側制御バルブ
 2194 第二電析槽圧搾空気導入方向
 2195 第二電析槽圧搾空気元バルブ
 2196 第二電析槽圧搾空気流量計
 2197 第二電析槽圧搾空気レギュレーター
 2198 第二電析槽圧搾空気ミストセパレーター
 2199 第二電析槽圧搾空気導入バルブ 10
 2200 第二電析槽圧搾空気フレキシブルパイプ
 2201 第二電析槽圧搾空気絶縁配管
 2202 第二電析槽攪拌空気上流側制御バルブ
 2203 電析槽系純水導入口
 2204 電析槽系純水導入バルブ
 2205 第一加熱貯槽純水導入フレキシブルパイプ
 2206 第一加熱貯槽純水導入バルブ
 2207 第一電析槽純水導入バルブ
 2208 第一電析槽純水導入絶縁配管
 2209 第二加熱貯槽純水導入フレキシブルパイプ 20
 2210 第二加熱貯槽純水導入バルブ
 2211 第二電析槽純水導入バルブ
 2212 第二電析槽純水導入絶縁配管
 2213 電析槽予備導入口
 2214 電析槽予備導入バルブ
 2215 第一電析槽予備導入バルブ
 2216 第一電析槽予備導入絶縁配管
 2217 第二電析槽予備導入バルブ
 2218 第二電析槽予備導入絶縁配管
 2219 第二電析槽オーバーフロー戻り路 30
 2220 第二電析槽オーバーフロー戻り路絶縁フランジ
 2221 第二電析槽オーバーフロー戻り方向
 2222 第二循環槽
 2223 第二循環槽加熱貯槽
 2224~2231 第二循環槽ヒーター
 2232 第二循環槽電析浴上流循環元バルブ
 2233 第二循環槽電析浴上流循環方向
 2234 第二循環槽電析浴上流循環ポンプ
 2235 第二循環槽電析浴上流循環ポンプバイパスバ 40
 ルブ
 2236 第二循環槽電析浴上流循環圧力ゲージ
 2237 第二循環槽電析浴上流循環バルブ
 2238 第二循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイ
 プ
 2239 第二循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管
 2240 第二循環槽入ロシャワーフレキシブルパイプ
 2241 第二循環槽入ロシャワーバルブ
 2242 第二循環槽電析浴下流循環元バルブ
 2243 第二循環槽電析浴下流循環方向 50

2244 第二循環槽電析浴下流循環ポンプバイパスバ
 ルブ
 2245 第二循環槽電析浴下流循環ポンプ
 2246 第二循環槽電析浴下流循環圧力ゲージ
 2247 第二循環槽電析浴下流循環バルブ
 2248 第二循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイ
 プ
 2249 第二循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管
 2250 第二循環槽電析浴バイパス循環フレキシブル
 パイプ
 2251 第二循環槽電析浴バイパス循環バルブ
 2252 第二電析槽出口シャワーバルブ
 2253 第二電析槽フィルター循環戻りフレキシブル
 パイプ
 2254 第二電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁
 配管
 2255 第二電析槽排水バルブ
 2256 第二電析槽フィルター循環元バルブ
 2257 第二電析槽フィルター循環方向
 2258 第二電析槽フィルター循環サクシオンフィル
 ター
 2259 第二電析槽フィルター循環ポンプバイパスバ
 ルブ
 2260 第二電析槽フィルター循環ポンプ
 2261 第二電析槽フィルター循環圧力スイッチ
 2262 第二電析槽フィルター循環圧力ゲージ
 2263 第二電析槽フィルター循環フィルター
 2264 第二電析槽フィルター循環方向
 2265 第二電析槽フィルター循環方向
 2266 第二電析槽フィルター循環フレキシブルパイ
 プ
 2267 第二電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管
 2268 第二電析槽フィルター循環バルブ
 2269 第二電析槽フィルター循環系電析浴上流戻り
 バルブ
 2270 第二電析槽フィルター循環系電析浴中流戻り
 バルブ
 2271 第二電析槽フィルター循環系電析浴下流戻り
 バルブ
 2272 第二電析槽攪拌空気下流側制御バルブ
 2273 第二排液槽排液貯槽
 2274 第二排液槽
 2275 第二排液槽空気抜きバルブ
 2276 第二排液槽空気抜き
 2277 第一排液槽排液貯槽上蓋
 2278 第二排液槽排液貯槽上蓋
 2279 純水シャワー槽折返し進入ローラー
 2280 純水シャワー槽ローラー
 2281 第一温水槽折返し進入ローラー
 2282 第一温水槽ローラー

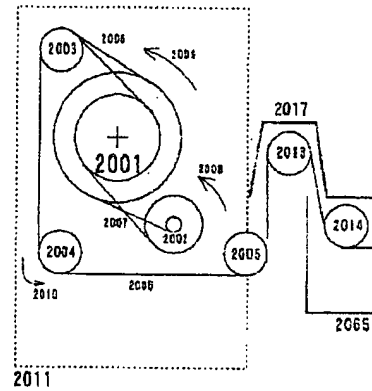
2283 第二温水槽折返し進入ローラー
 2284 第二温水槽ローラー
 2285 乾燥折返しローラー
 2286 巻取装置進入ローラー
 2287 巻取装置方向転換ローラー
 2288 巻取り調整ローラー
 2289 長尺基板巻上げボビン
 2290 インターリーフ繰出しボビン
 2292 長尺基板巻取り方向
 2293 長尺基板巻取りボビン回転方向
 2294 インターリーフ繰出しボビン回転方向
 2295 巻取装置クリーンブース
 2296 巻取装置
 2297 第二電析槽出口シャワー
 2298 純水シャワー槽裏面ブラシ
 2299 純水シャワー槽入口表面純水シャワー
 2300 純水シャワー槽入口裏面純水シャワー
 2301 純水シャワー槽排気口
 2302 純水シャワー槽出口裏面純水シャワー
 2303 純水シャワー槽出口表面純水シャワー
 2304 第一温水槽温水保温ヒーター
 2305 第一温水槽排気口
 2306 第一温水槽超音波源
 2307 第二温水槽温水保温ヒーター
 2308 第二温水槽排気口
 2309 第二温水槽出口裏面純水シャワー
 2310 第二温水槽出口表面純水シャワー
 2311 乾燥部入口裏面エアナイフ
 2312 乾燥部入口表面エアナイフ
 2313 IRランプ
 2314 乾燥部排気口
 2315 純水シャワー槽受け槽
 2316 第一温水槽温水保持槽
 2317 第二温水槽温水保持槽
 2318 純水シャワー槽折返し進入ローラーカバー
 2319 第一温水槽折返し進入ローラーカバー
 2320 第二温水槽折返し進入ローラーカバー
 2321 乾燥部カバー
 2322 温水槽間連結管
 2323 純水シャワー槽純水シャワー供給元バルブ
 2324 純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプバイパスバルブ
 2325 純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプ
 2326 純水シャワー槽純水シャワー供給圧力スイッチ
 2327 純水シャワー槽純水シャワー供給圧力ゲージ

2328 純水シャワー槽純水シャワー供給カートリッジ式フィルター
 2329 純水シャワー槽純水シャワー供給流量計
 2330 純水シャワー槽入口表面純水シャワーバルブ
 2331 純水シャワー槽入口裏面純水シャワーバルブ
 2332 純水シャワー槽出口裏面純水シャワーバルブ
 2333 純水シャワー槽出口表面純水シャワーバルブ
 2334 第一温水槽温水保持槽排水バルブ
 2335 第二温水槽温水保持槽排水バルブ
 10 2336 水洗系排水
 2337 水洗系純水口
 2338 水洗系純水供給元バルブ
 2339 純水加熱槽
 2340~2343 純水加熱槽純水加熱ヒーター
 2344 純水加熱槽純水送出バルブ
 2345 純水加熱槽純水送出ポンプバイパスバルブ
 2346 純水加熱槽純水送出ポンプ
 2347 純水加熱槽圧力スイッチ
 2348 純水加熱槽圧力ゲージ
 20 2349 純水加熱槽カートリッジ式フィルター
 2350 純水加熱槽流量計
 2351 第二温水槽出口裏面シャワーバルブ
 2352 第二温水槽出口表面シャワーバルブ
 2353 乾燥系圧搾空気導入口
 2354 乾燥系圧搾空気圧力スイッチ
 2355 乾燥系圧搾空気フィルターレギュレーター
 2356 乾燥系圧搾空気ミストセパレータ
 2357 乾燥系圧搾空気供給バルブ
 2358 乾燥部入口裏面エアナイフバルブ
 30 2359 乾燥部入口表面エアナイフバルブ
 2360 純水シャワー槽
 2361 第一温水槽
 2362 第二温水槽
 2363 乾燥部
 2364 電析水洗系排気ダクト水洗側絶縁フランジ
 2365 電析水洗系排気ダクト基幹絶縁フランジ
 2366 電析水洗系排気ダクト凝縮器
 2367 電析水洗系排気ダクト熱交換グリッド
 2368 電析水洗系排気ダクト凝縮器排水ドレイン
 2369 電析水洗系排気
 2370 乾燥系排気ダクト
 2371 乾燥系凝縮器
 2372 乾燥系熱交換グリッド
 2373 乾燥系凝縮器排水ドレイン
 2374 乾燥系排気

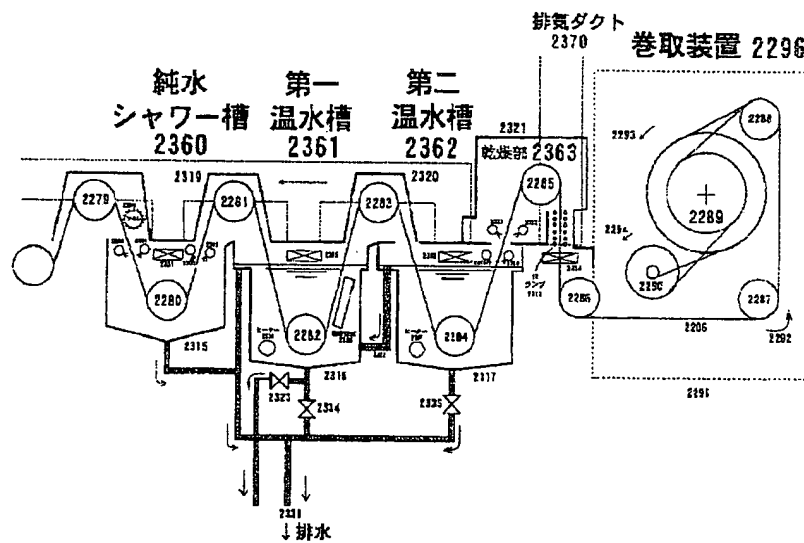
【図1】



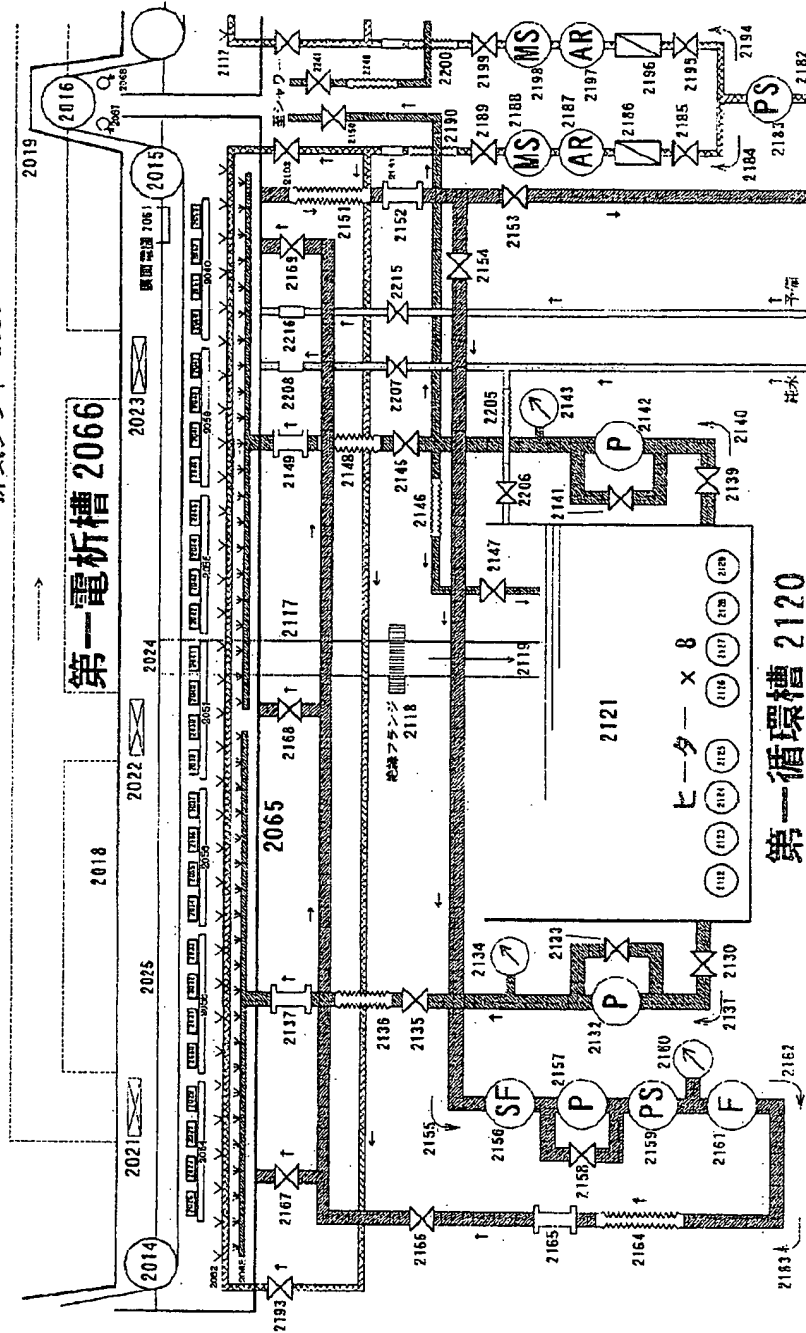
【図3】

巻出装置
2012

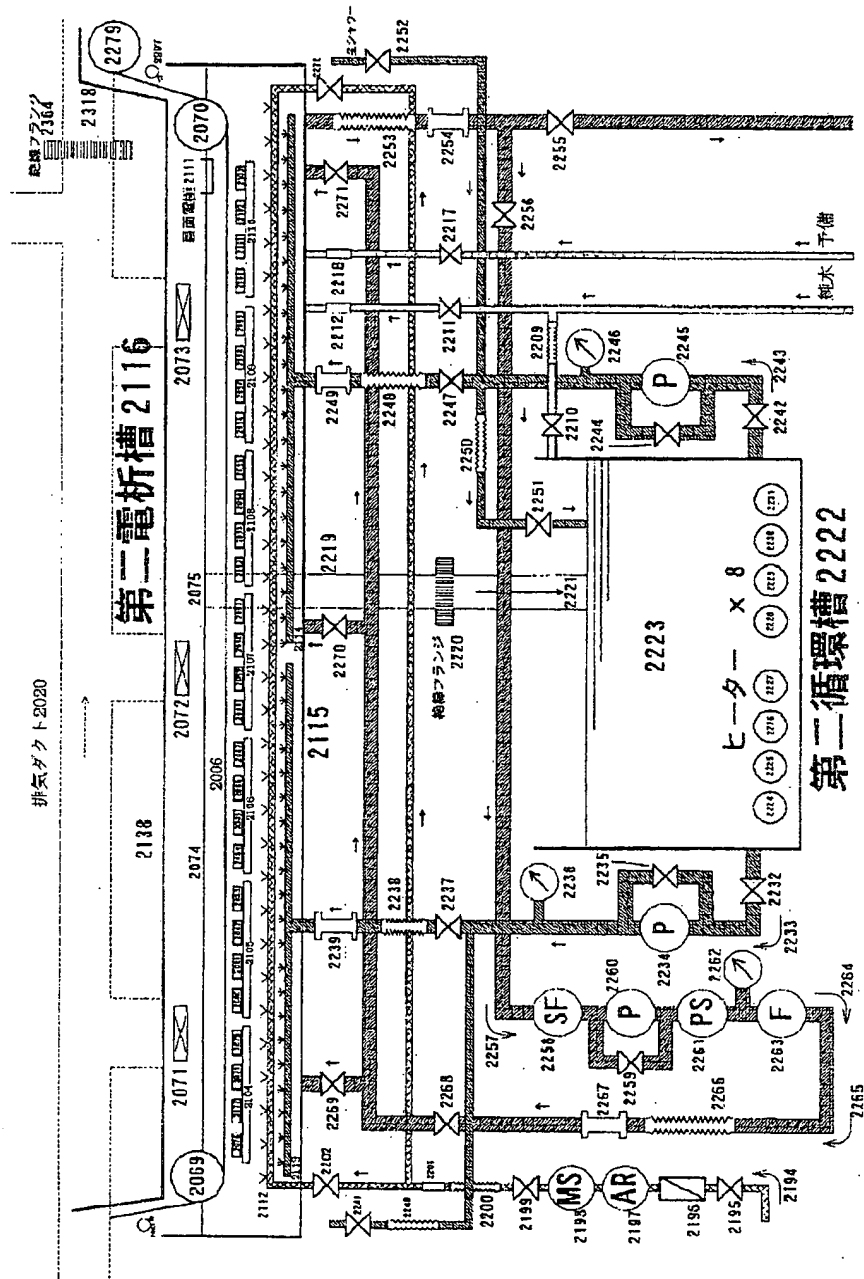
【図7】



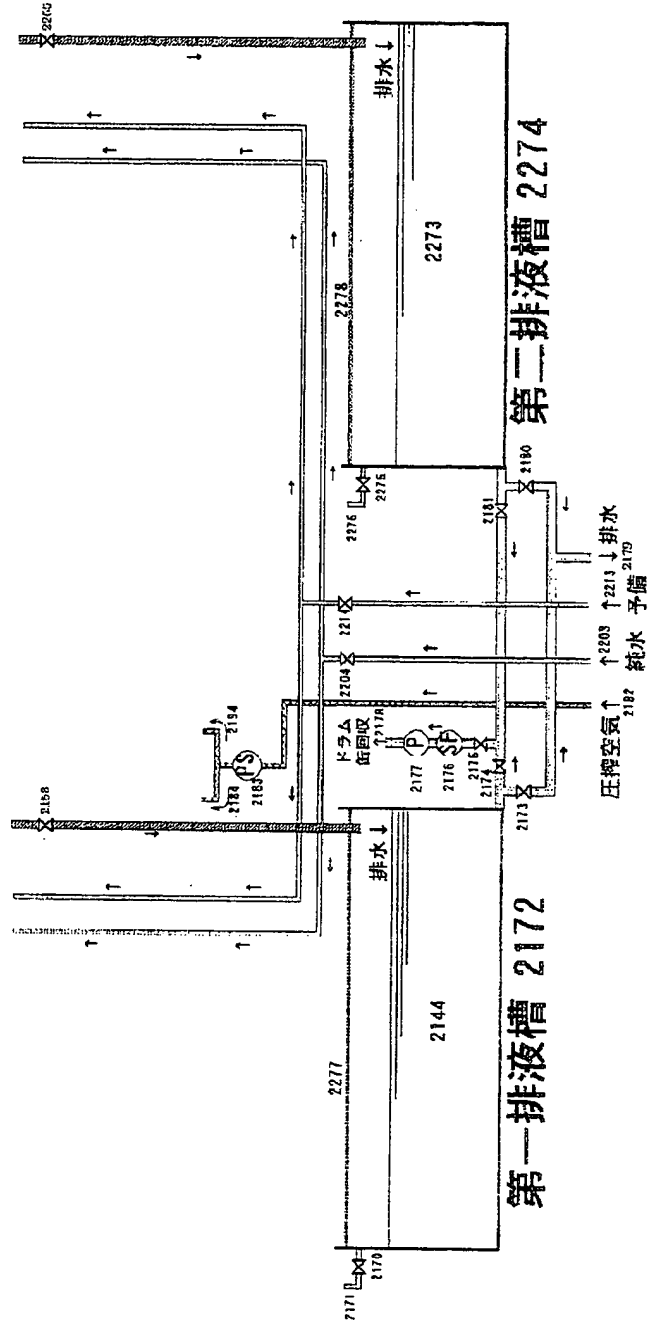
排氮ダクト 2020



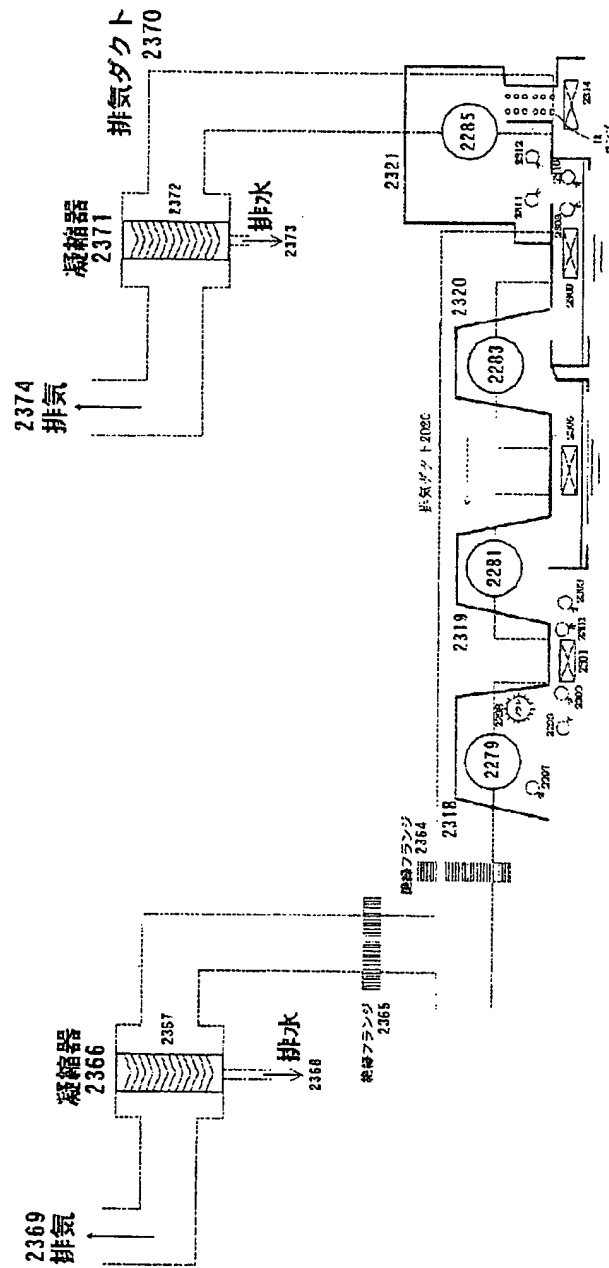
【図5】



〔図6〕



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 園田 雄一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 宮本 祐介

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 4K029 AA02 AA25 BA49 BD09 CA05
5F051 BA14 CB11 CB15 CB27 CB30
FA02 HA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.